


## PRODUCTION OF POLARIZING FILM

Patent number: JP10142422  
Publication date: 1998-05-29  
Inventor: KITAMURA SHUICHI  
Applicant: NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE  
Classification:  
- international: G02B5/30; B29D11/00; C08J5/18  
- european:  
Application number: JP19960312695 19961107  
Priority number(s):

Also published as:

 JP10142422 (A)

### Abstract of JP10142422

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a production method of a polarizing film having extremely excellent optical performance and excellent dimensional stability against heat.

**SOLUTION:** In this method, a polyvinyl alcohol-based polarizing film is treated with a soln. of a boron compd and washed with water. The treatment with a soln. of a boron compd. is repeated twice or more times. In the first treatment with a boron compd., the amt. of boron atoms in the polyvinyl alcohol polarizing film is controlled to <4wt.%. The amt. of boron atoms in the polyvinylalcohol polarizing film is controlled to 4 to 7wt.% after the second and succeeding treatment with a boron compd. and the washing treatment.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

【物件名】

刊行物 5

【添付書類】



刊行物 5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-142422

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

G02B 5/30

G02B 5/30

B29D 11/00

B29D 11/00

C08J 5/18

CEX

C08J 5/18

CEX

// B29K 29:00

C08L 29:04

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平8-312695

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番83号

梅田スカイビル タワーイースト

(22) 出願日

平成8年(1996)11月7日

(72) 発明者 北村 秀一

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 偏光フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光学性能が非常に優れ、かつ耐熱時の寸法安定性に優れた偏光フィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 ポリビニルアルコール系偏光フィルムをホウ素化合物水溶液処理した後、水洗処理を施す工程において、該ホウ素化合物水溶液処理を2回以上にわたって行い、第1のホウ素化合物処理でポリビニルアルコール系偏光フィルム中のホウ素原子含有量を4重量%未満とし、第2以降のホウ素化合物処理及び水洗処理を施した後のポリビニルアルコール系偏光フィルム中のホウ素原子含有量を4〜7重量%とする偏光フィルムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコール系偏光フィルムをホウ素化合物水溶液で処理した後、水洗処理を施す工程において、該ホウ素化合物水溶液処理を2回以上にわたって行い、第1のホウ素化合物処理でポリビニルアルコール系偏光フィルム中のホウ素原子含有量を4重量%未満とし、第2以降のホウ素化合物処理及び水洗処理を施した後のポリビニルアルコール系偏光フィルム中のホウ素原子含有量を4～7重量%とすることを特徴とする偏光フィルムの製造方法。

【請求項2】 総延伸倍率が4.5～7.0倍に延伸された偏光フィルムであることを特徴とする請求項1記載の偏光フィルムの製造方法。

【請求項3】 第1のホウ素化合物処理における区間延伸倍率が1.6倍以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の偏光フィルムの製造方法。

【請求項4】 水洗処理において、水量がポリビニルアルコール系偏光フィルムの片面1m<sup>2</sup>当たり30l以下であることを特徴とする請求項1記載の偏光フィルムの製造方法。

【請求項5】 水洗処理において、水温が10℃以下であることを特徴とする請求項1又は4記載の偏光フィルムの製造方法。

【請求項6】 ポリビニルアルコール系偏光フィルムが重合度2000～10000のポリビニルアルコール系樹脂からなることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の偏光フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学性能が非常に優れ、かつ耐熱時の寸法安定性に優れた偏光フィルムの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、卓上電子計算機、電子時計、ワープロ、自動車や機械類の計器類等に液晶表示装置が用いられ、これらに伴い偏光板の需要も増大している。偏光板は一般に偏光能を有する偏光フィルムの両面あるいは片面に、接着剤層を介して保護フィルムを形成させたものが常用され、現在、知られている代表的なポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）系偏光フィルムとしてはPVA系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがあり、これらはPVAの水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してからホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられ、更にPVA系偏光フィルムの欠点である耐湿性を確保するために保護フィルムが設けられ、該保護フィルムとしては酢酸セルロース系フィルムが表面保護フィルムとして光学的透明性、無配向性などに優れているため汎用されている。

【0003】 上記PVA系偏光フィルムの耐湿性、耐湿

熱性の向上を目的とした製造方法として、例えば特開昭62-223704号公報ではPVA系偏光フィルムをホウ酸水溶液で耐久化処理するのに、第1処理浴を10～55℃、第2処理浴を55～80℃の温度範囲にして処理すること、特開昭62-226104号公報では耐久化処理液であるホウ酸水溶液の中に無機塩を添加すること、又、特開平7-198939号公報ではPVA系フィルムの総重量に対してホウ素原子を4.5～7.0重量%含有させる工程を2つ以上有し、それぞれの工程でホウ素化合物濃度の異なる処理液に浸漬することが提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記公報開示技術等では、偏光性能や耐久性については向上しているものの、得られた偏光フィルムの耐熱時の寸法安定性については何ら考慮されておらず、本発明者等が詳細に検討した結果、該公報開示技術等、例えば、特開昭62-223704号公報のホウ酸処理浴の温度規定や特開平7-198939号公報の全ホウ素含有量規定のみではまだまだ満足のものではなく、又、最近の技術の高度化に伴い要求性能も益々高くなっており、更なる高光学特性と優れた寸法安定性を備えた偏光フィルム、偏光板の開発が望まれている。更に、上記技術等で得られた偏光板は偏光板クロスニコルでブルーリークが発生したり、ブルーリークを抑えると平行透過率が低下したり、波長400～500nm領域で平行透過率/直交透過率の値（コントラスト）が上がりにくく、又、波長550～780nm領域でコントラストが低下したりする等の不具合が生じることが判明した。本発明は、このような背景下において、上記課題を解決した偏光フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 しかるに、本発明者等はかかる課題を解決すべく、ホウ素化合物処理工程、水洗処理工程についてその条件を種々検討し、鋭意研究を重ねた結果、PVA系偏光フィルムをホウ素化合物水溶液で処理した後、水洗処理を施す工程において、該ホウ素化合物水溶液処理を2回以上にわたって行い、第1のホウ素化合物処理でPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量を4重量%未満とし、第2以降のホウ素化合物処理及び水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量を4～7重量%とすることにより、光学性能や寸法安定性に非常に優れた高コントラストを有する偏光フィルムが得られることを見だし、本発明を完成した。

【0006】 尚、コントラストとは上記の如く平行透過率（A）と直交透過率（B）の比（（A）／（B））であり、平行透過率（A）とは2枚の偏光板をその配向方向が同一になるように重ね合わせた場合の透過率（%）を、直交透過率（B）とは2枚の偏光板をその配向方向

が垂直になるように重ね合わせた場合の透過率(%)をそれぞれ意味する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の偏光フィルムは、PVA系フィルムの一軸延伸フィルムであり、PVA系樹脂は通常、酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して製造されるが、本発明では必ずしもこれに限定されるものではなく、少量の不飽和カルボン酸(塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む)、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有していても良い。PVA系樹脂における平均ケン化度は85~100モル%、好ましくは98~100モル%が実用的である。又、本発明のPVA系樹脂の平均重合度としては任意のものが使用可能であるが、1500~10000、好ましくは2000~10000、より好ましくは3000~5000が有利である。

【0008】該偏光フィルムの製造方法としては、まず、PVA系樹脂を水又は有機溶媒に溶解した原液を流延製膜して、該フィルムを延伸してヨウ素化合物あるいは二色性染料の水溶液に浸漬し染色するか、延伸と染色を同時に行うか、ヨウ素化合物あるいは二色性染料により染色して延伸するかした後、ホウ素化合物処理する。又、染色した後ホウ素化合物の溶液中で延伸することや上記延伸を含め各段階で延伸することも好ましく、適宜選択して用いることができる。

【0009】原液調製に際して使用される溶媒としては、例えば水はもちろん、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドン、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類及びこれらの混合物が用いられる。

【0010】上記有機溶媒中には少量、例えば5~30重量%の水を含有させても差し支えない。原液中のPVA系樹脂の濃度は5~20重量%が実用的である。該溶剤を用いて得られたPVA製膜原液は、キャスト法、押出法等任意の方法で製膜される。製膜方法としては乾・湿式製膜法にて、即ち、該溶液を口金スリットから一旦空気中、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気中に吐出し、次いで凝固浴中に導いて未延伸フィルムを形成せしめる。又は口金から吐出された製膜溶液は一旦ローラー、あるいはベルトコンベアー等の上で溶剤を一部乾燥した後で凝固浴中に導入しても差し支えない。

【0011】又、凝固浴に用いる溶媒には前記PVAの溶剤と混和性を有するもので、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。PVA系フィルムを得る方法としては、その他PVA系樹脂の

溶液を凝固浴中に導入してフィルム化するいわゆるゲル製膜法等も実施可能である。

【0012】原反フィルムとしてはその膜厚は30~100 $\mu$ m、好ましくは50~90 $\mu$ mが必要である。30 $\mu$ m以下では延伸不能となり、100 $\mu$ m以上では膜厚精度が低下し不適當である。前記の如くして得られるPVA未延伸フィルムは次に染色及び延伸、ホウ素化合物処理が施される。染色と延伸更にホウ素化合物処理は別々に行っても同時に行っても良いが、本発明では少なくともホウ素化合物処理工程中に一軸延伸を実施することが望ましい。

【0013】フィルムへの染色つまり偏光素子の吸着はフィルムに偏光素子を含有する液体を接触させることによって行われる。通常はヨウ素-ヨウ化カリウムの水溶液が用いられ、ヨウ素の濃度は0.1~2g/l、ヨウ化カリウムの濃度は10~50g/l、ヨウ素/ヨウ化カリウムの重量比は20~100が適當である。染色時間は30~500秒程度が実用的である。処理浴の温度は30~80℃が好ましい。水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させても差し支えない。接触手段としては浸漬、塗布、噴霧等の任意の手段が適用できる。

【0014】染色処理されたフィルムは次いでホウ素化合物水溶液によって処理された後、水洗されるわけであるが、本発明では該ホウ素化合物処理を2回以上行うことが必要であり、第1のホウ素化合物水溶液処理において、PVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量を4重量%未満、好ましくは2~4重量%、更に好ましくは3~4重量%とし、第2以降のホウ素化合物水溶液処理において、該処理及び水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量を4~7重量%、好ましくは4~6重量%、更に好ましくは4~5重量%とすることが必要である。

【0015】かかる第1のホウ素化合物水溶液処理において、PVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量が4重量%以上になると延伸時の張力が上昇し、延伸中のフィルムの切断が発生し易くなり5倍以上の延伸が困難となったり、又、耐熱環境下に該偏光フィルムを放置すると寸法変化が著しく大きくなり好ましくない。又、上記第2以降のホウ素化合物水溶液処理において、水洗処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量が4重量%未満では波長460nm付近におけるコントラストが大幅に低下し、7重量%を越えると耐熱環境下での偏光フィルムの寸法変化が大きくなり好ましくない。上記の如き特定のホウ素原子含有量にコントロールすることにより、コントラストに優れ、耐熱時の寸法安定性にも優れた偏光フィルムが得られるのである。該ホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ砂が実用的である。

【0016】ホウ素化合物は水溶液又は水-有機溶媒混合液の形で、第1のホウ素化合物水溶液処理においてホ

ウ素化合物水溶液の濃度は0.3~0.9モル/l、好ましくは0.4~0.8モル/l程度で用いられ、第2のホウ素化合物水溶液処理において濃度は0.45~1.0モル/l程度で用いられ、液中には少量のヨウ化カリウムを共存させるのが実用上望ましい。処理法は浸漬法が望ましいが勿論塗布法、噴霧法も実施可能である。第1のホウ素化合物処理では20~60℃、好ましくは30~55℃で、第2のホウ素化合物処理では30~70℃、好ましくは40~65℃で処理することが好ましい。かかる処理により、上記の如きホウ素原子含有量を有する偏光フィルムが得られ、光学特性に優れ、かつ耐熱時の寸法安定性に優れた偏光フィルムが得られる。

【0017】延伸は一軸方向に総延伸倍率で4.5~7.0倍、好ましくは5.0~7.0倍に延伸することが望ましい。この際、前記と直角方向にも若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度あるいはそれ以上の延伸）を行っても差し支えない。延伸時の温度条件は40~130℃から選ぶのが望ましい。更に、かかる延伸倍率は最終的に上記の範囲に設定されれば良く、延伸操作は一段階のみならず、製造工程の任意の範囲の段階に実施すれば良い。該総延伸倍率が4.5倍未満ではコントラストの改善効果が得られず、又、7.0倍を越えると延伸中のフィルムの切断が発生し易くなり好ましくない。

【0018】更に本発明においては、上記第1のホウ素化合物水溶液処理中に延伸を施すことが好ましく、該区間延伸倍率で1.6倍以上、好ましくは1.6~4.5倍とすることが望まれる。かかる延伸倍率が1.6倍未満では460nm付近でのコントラストの改善効果が少なく、一方4.5倍を越えると延伸時の張力が急激に上昇し、耐熱時の寸法変化が大きくなり好ましくない。

【0019】又、本発明では、上記の如く染色したPVA系偏光フィルムをホウ素化合物を含む水溶液で処理することが好ましいが、該ホウ素化合物処理を染色の前あるいは染色と同時にを行い、偏光フィルムとすることも可能である。

【0020】ホウ素化合物水溶液処理後、水洗処理、必要に応じて乾燥処理が施され、本発明の偏光フィルムが得られる。該水洗処理は主に偏光フィルムの異物除去を目的として行われるが、水洗の水量によっては偏光フィルムの色調が大幅に変化する。本発明では、該水量がPVA系フィルムの片面1m<sup>2</sup>当たり30l以下であるとき、640nm付近のコントラストが向上し優れた効果を発揮する。かかる水量が30l/m<sup>2</sup>を越えると460nm付近のコントラストが低下し好ましくない。

【0021】更に、該水洗処理において、水温を10℃以下で行うことが好ましい。好適には0~5℃である。該水温が10℃を越えると水洗の水量を極端に絞る必要があり、異物の除去が不完全となり好ましくない。水洗

処理の処理時間は15分以下、好ましくは10~120秒間が適当である。水洗処理後、必要に応じて40~120℃で0.5~10分間の乾燥処理を施した後、本発明のPVA系偏光フィルムが得られ、該PVA系偏光フィルムには、その両面又は片面に光学的透明度と機械的強度に優れた酢酸セルロース系保護フィルムが貼り合わされる。本発明では必要に応じて、かかる水洗処理でPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量を調整することも可能であるが、該ホウ素原子含有量の調整については上記の如く第2以降のホウ素化合物水溶液処理でのホウ素化合物水溶液の濃度、処理時間等により左右される。

【0022】該酢酸セルロース系保護フィルムとしては酢酸セルロース系フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリエーテルエーテルケト系フィルム、ポリスルホン系フィルム等が挙げられるが、好適には二酢酸セルロースフィルム、三酢酸セルロースフィルム等の酢酸セルロース系フィルム用いられ、更に、必要に応じて、上記樹脂フィルムにサリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤を配合させることも可能である。又、該保護フィルムの表面をアルカリでケン化処理したり、プラズマ処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、高周波処理、電子線処理等を行うと、更に効果的である。又、PVA系偏光フィルムと保護フィルムとの接着に際しては、PVA系、ウレタン系、アクリル系等の接着剤が用いられる。

【0023】かくして得られた偏光フィルムは、上記の如き特定のホウ素化合物処理及び水洗処理を施し、特定のホウ素原子含有量を有していることにより、光学性能に優れ、かつ耐熱時の寸法安定性に非常に優れた効果を示し、更に高いコントラスト、特に460nm付近で高いコントラストを有する偏光板となるため、液晶表示装置や車両用途、各種工業計器類、家庭用電化製品の表示等に有用で、視認性がよくなるといった効果も併せ持つのである。

【0024】更に、上記偏光板（本発明の偏光フィルムに保護フィルムを貼合したもの）には必要に応じて透明な粘着剤層を通常知られている方法で設けることができる。該粘着剤層としてはアクリル酸エステル、例えばアクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等とα-モノオレフィンカルボン酸、例えばアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、メタクリル酸、クロトン酸等との共重合体（アクリルニトリル、酢酸ビニル、スチロールの如きビニル単量体を添加したものも含む。）を主体とするものが、偏光フィルムの偏光特性を阻害することがないので特に好ましいが、これに限定されることなく、透明性を有す

る粘着剤であれば使用可能で、例えばポリビニルエーテル系、ゴム系等でもよい。

【0025】又、更に偏光板の片面(上記粘着剤が設けられていない面)に各種機能層を設けることも可能であり、機能層としては、例えばアンチグレア層、ハードコート層、アンチリフレクション層、ハーフリフレクション層、反射層、蓄光層、エレクトロルミネッセンス層などが挙げられ、更に各種2種以上の組み合わせをすることも可能で、例えばアンチグレア層とアンチリフレクション層、蓄光層と反射層、蓄光層とハーフリフレクション層、蓄光層と光拡散層、蓄光層とエレクトロルミネッセンス層、ハーフリフレクション層とエレクトロルミネッセンス層等の組み合わせが挙げられる。但し、これらに限定されることはない。

【0026】アンチグレア層とは、偏光板表面への蛍光灯等の写り込み像を拡散し表示を見やすくしたり、指紋等の付着を防止するためのもので、具体的には粒子径が0.1~20 $\mu$ のシリカビーズ等の無機充填剤やアクリル、スチレン、ジビニルベンゼン、メラミン、ベンゾグアナミン等の有機充填剤を配合したメラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、シリコーン系樹脂等の熱硬化性樹脂や多官能アクリル系の紫外線或いは電子線等のエネルギー線硬化性樹脂等が用いられ、保護層表面に、バーコート、ロールコート、グラビアコート、エアナイフコート等の公知の塗工方法により塗工される。該アンチグレア層の厚みは1~20 $\mu$ 程度である。

【0027】ハードコート層とは、表面硬度をH(鉛筆硬度)以上にして耐擦傷性を付与するもので、具体的にはメラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、シリコーン系樹脂等の熱硬化性樹脂や多官能アクリル系樹脂を主成分とし、紫外線或いは電子線等によるエネルギー線硬化性樹脂やSiO<sub>2</sub>等の金属酸化物等が用いられ、保護層表面に形成される。該層の形成方法としては、樹脂の場合にはバーコート、ロールコート、グラビアコート、エアナイフコート等の公知の塗工方法が、又金属酸化物の場合には真空蒸着方法が好適に採用される。該ハードコート層の厚みは1~20 $\mu$ 程度である。

【0028】更に、偏光板の耐久性、特に耐湿熱性の向上を図るためにケイ素含有化合物からなる層をハードコート層として設けることも有効である。該層の形成方法としては、塗布法、浸漬法、等が採用され、該化合物層の厚みは0.001~100 $\mu$ 程度である。

【0029】アンチリフレクション層とは、偏光板表面での外光反射を抑制し表示を見やすくするためのもので、具体的にはフッ素系樹脂やSiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、AlO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物等が用いられ、保護フィルム層表面に形成される。該層の形成方法としては、樹脂の場合にはバーコート、ロールコート、グラ

ビアコート、エアナイフコート等の公知の塗工方法が、又金属酸化物の場合には真空蒸着方法が好適に採用され、該金属酸化物は2層以上積層されることが多く、該アンチリフレクション層の厚みは0.05~1 $\mu$ 程度である。又、アンチリフレクション層とアンチグレア層を組み合わせ使用することも有効である。

【0030】ハーフリフレクション層とは、昼間は外光反射を利用し、夜間はバックライトからの透過光を利用してディスプレイを表示させて低消費電力化を図るためのもので、保護フィルム層の外側に形成される。具体的には、鱗片状雲母、二酸化チタン被覆雲母、板状魚鱗箔、六角板状塩基性炭酸鉛、酸塩化ビスマス等の微細雲母又は真珠顔料、微小ガラスビーズ、ガラス粉碎粒等のガラス製品、プラスチックチップ、プラスチック粉碎粒等のプラスチック製品等の透明及び/又は半透明粒子を含有した粘着剤を用いて、(メタ)アクリル系樹脂、アセテート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン等の光学的透明性を有する合成樹脂層を偏光板と貼り合わせたり、上記合成樹脂層上に上記透明及び/又は半透明粒子を被覆したフィルムを粘着剤を介して偏光板と貼り合わせたりする等の方法が採られるが、これに限られるものではない。該ハーフリフレクション層付き偏光板は実用的には液晶パネルの下偏光板として用いられ、ハーフリフレクション層が下層となるように、即ちハーフリフレクション層が設けられていない保護層が液晶パネルに貼合される。

【0031】反射層とは、昼間に外光反射を利用してディスプレイを表示させてバックライトを省略するためのもので、具体的には三酢酸セルロース系フィルム等の酢酸セルロース系フィルム、ポリエチレンテレフタレート等の基材上にアルミニウム、銀等の高反射率を有する金属を蒸着し、粘着剤を介して偏光板(一方の保護層)に貼合される。該反射層付き偏光板は実用的には液晶パネルの下偏光板として用いられ、反射層が下層となるように、即ち反射層が設けられていない保護層が液晶パネルに貼合される。

【0032】蓄光層とは、昼間に外光を蓄えることで夜間にはバックライト無しでディスプレイを表示させることができるためのもので、具体的には、硫化亜鉛、或いは硫化カルシウムを母体とし、これに賦活剤として銅を添加し、融剤を混ぜて焼成した緑色の蛍光体がよく用いられ、又、該蓄光型の塗料にラジウムやストロンチウム等の $\alpha$ 線、 $\beta$ 線を放射する元素を微量加えて自ら発光する発光型の塗料として用いられる。該蓄光層は偏光板の片面(一方の保護層)にアクリル樹脂等のバインダー樹脂とともにコーティングされ、該蓄光層付き偏光板は実用的には液晶パネルの下偏光板として用いられ、蓄光層が下層となるように、即ち蓄光層が設けられていない保護層が液晶パネルに貼合される。又、蓄光層の下層に反射層を設けたり、蓄光層と偏光板の間にハーフリフレ

クシオン層を設けたすることも有効である。

【0033】エレクトロルミネッセンス層とは、従来のバックライトに代わり軽量化、薄膜化が図られるためのもので、実用的には液晶パネルの下偏光板の更に下層に設けられる。エレクトロルミネッセンス材料としては、無機材料のものと有機材料のものとがあり、無機材料としては硫化亜鉛等の蛍光体粒子が挙げられ、有機材料としてはトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体、ビス（ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体等が挙げられる。実際の使用に際しては、エレクトロルミネッセンス層の片面（偏光板側）にITO電極を、もう片面に誘電体層及び背面電極を設けて、ITO電極と背面電極に電流を通し発光させる。又、エレクトロルミネッセンス層と偏光板の間に蓄光層又はハーフリフレクション層を設けたりすることも有効である。

【0034】又、本発明の偏光フィルムは、PVA、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリビニリデンフルオライド／ポリメチルメタクリレート、液晶ポリマー、トリアセチルセルロース系樹脂、環状ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリ塩化ビニル等の位相差フィルムと積層して積層偏光板としても有効である。

【0035】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。又、本発明という偏光度は次式で示される。

$$\left[ \frac{(H_1 - H_2)}{(H_1 + H_2)} \right]^{1/2} \times 100 (\%)$$
 ここで、 $H_1$ は2枚の偏光フィルムサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が同一方向になるように重ね合わせた状態で分光光度計を用いて測定した透過率(%)、 $H_2$ は2枚のサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が互いに直交する方向になるように重ね合わせた状態で測定した透過率(%)である。

【0036】実施例1

平均重合度2600、ケン化度99.5モル%のPVA系樹脂を水に溶解し、5.0%の溶液を得た。該溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延後乾燥し、原反フィルム(80 $\mu$ m)を得た。該フィルムをチャックに装着し、ヨウ素0.2g/l、ヨウ化カリウム60g/lよりなる水溶液中に30℃にて240秒浸漬し染色した。次いでホウ酸30g/l、ヨウ化カリウム50g/lの組成からなる第1ホウ酸水溶液槽(温度53℃)に6分間浸漬するとともに、同時に2.1倍に一軸延伸した(該延伸処理により総延伸倍率は5倍となる)。このときのPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.6%であった。次にホウ酸70g/l、ヨ

ウ化カリウム50g/lよりなる第2ホウ酸水溶液槽(温度50℃)に30秒間浸漬した後、PVA系偏光フィルムの片面1m<sup>2</sup>当たり25lの水量で水洗処理(水温10℃)を行い、その後80℃で2分間乾燥して偏光フィルムを得た。このとき、水洗処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.6%であった。次に、得られた偏光フィルムの両面に、三酢酸セルロースフィルムをPVA系接着剤(4%水溶液)により貼合し、偏光板を得た。

【0037】該偏光板の光学性能(460nmのコントラスト、偏光度、透過率)を高速多波長複屈折測定装置(大塚電子(株)製:RETS-2000)により測定した。又、該偏光板を90℃の環境下で100時間放置した後の寸法収縮率を測定した。尚、寸法収縮率は、該偏光板を180mm(MD方向)×25mm(TD方向)の大きさにサンプリングし、耐熱試験前後のMD方向(一軸延伸方向)の長さを測定し、下式より算出した。寸法収縮率=(耐熱試験前のMD方向の長さ-耐熱試験後のMD方向の長さ)×100/耐熱試験前のMD方向の長さ

【0038】実施例2

実施例1において、平均重合度3800、ケン化度99.5モル%のPVA系樹脂を用いた以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.9%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.7%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

【0039】実施例3

実施例1において、平均重合度1700、ケン化度99.5モル%のPVA系樹脂を用いた以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.6%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.5%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

【0040】実施例4

実施例1において、第1ホウ酸水溶液槽での延伸倍率を2.5倍(該延伸処理により総延伸倍率は6倍となる)にした以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.7%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.8%であった。更に、実

実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

#### 【0041】実施例5

実施例1において、平均重合度3300、ケン化度9.5%のPVA系樹脂を用い、第1ホウ酸水溶液槽のホウ酸濃度を25g/lにした以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.1%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.7%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

#### 【0042】実施例6

実施例1において、平均重合度4500、ケン化度9.5%のPVA系樹脂を用い、第2ホウ酸水溶液槽のホウ酸濃度を50g/lにした以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.9%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.3%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

#### 【0043】実施例7

実施例1において、平均重合度2600、ケン化度9.5%のPVA系樹脂を用い、水洗処理で水量をPVA系偏光フィルムの片面1m<sup>2</sup>当たり50l(水温10℃)用いた以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.9%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.1%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

#### 【0044】実施例8

実施例1において、平均重合度3300、ケン化度9.5%のPVA系樹脂を用い、水洗処理の水温を20℃にした以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.9%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.1%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

#### 【0045】実施例9

実施例1において、平均重合度3300、ケン化度9

9.5%のPVA系樹脂を用い、第1ホウ酸水溶液槽中の延伸倍率を1.4倍(該延伸処理により延伸倍率は5倍となる)にした以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.9%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.7%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

#### 【0046】比較例1

実施例1において、平均重合度2600、ケン化度9.5%のPVA系樹脂を用い、第2ホウ酸水溶液処理を行わなかった以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.6%であり、水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.3%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

#### 【0047】比較例2

実施例1において、平均重合度2600、ケン化度9.5%のPVA系樹脂を用い、第2ホウ酸水溶液槽のホウ酸濃度を40g/lにした以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.6%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.8%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

#### 【0048】比較例3

実施例1において、平均重合度2600、ケン化度9.5%のPVA系樹脂を用い、第2ホウ酸水溶液槽のホウ酸濃度を100g/lにした以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は3.6%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は5.2%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。

#### 【0049】比較例4

実施例1において、平均重合度2600、ケン化度9.5%のPVA系樹脂を用い、第1ホウ酸水溶液槽のホウ酸濃度を50g/lにした以外は同様に行い偏光フィルムを得た。このとき、第1ホウ酸水溶液処理後のPVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.8%であり、第2ホウ酸水溶液処理後更に水洗処理を施した後の



PVA系偏光フィルム中のホウ素原子含有量は4.9%であった。更に、実施例1と同様に三酢酸セルロースフィルムを貼合し偏光板を得た。該偏光板について、実施例1と同様に光学性能及び寸法収縮率を測定した。実施

例、比較例のそれぞれの測定結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

	4 6 0 n m		4 6 0 n m		偏光度 (%)	透過率 (%)	寸法収縮率 (%)
	(A)	(B)	コントラスト	(A) / (B)			
	(%)	(%)					
実施例 1	35.19	0.17	2 0 7	99.5	44.2	1.2	
" 2	35.21	0.16	2 2 0	99.8	44.2	1.2	
" 3	34.50	0.23	1 5 0	99.7	43.5	1.1	
" 4	36.95	0.05	7 3 9	99.9	44.5	1.2	
" 5	36.75	0.15	2 4 5	99.9	43.6	1.2	
" 6	37.28	0.18	2 0 7	99.8	44.3	1.1	
" 7	35.91	0.21	1 7 1	99.8	43.7	1.1	
" 8	36.00	0.24	1 5 0	99.7	44.5	1.1	
" 9	34.31	0.21	1 6 3	98.0	43.5	1.1	
比較例 1	36.54	0.58	6 3	99.8	43.7	1.0	
" 2	35.34	0.56	6 4	99.8	43.7	1.1	
" 3	36.90	0.18	2 0 5	99.8	44.2	1.6	
" 4	35.14	0.14	2 5 1	99.9	43.6	1.8	

注) (A) : 平行透過率 (%)

(B) : 直交透過率 (%)

【0051】

【発明の効果】本発明の偏光フィルムは、上記の如き、特定のホウ素化合物水溶液処理を2回以上行い、更に水洗処理を施し、該ホウ素化合物水溶液処理によりそれぞれ特定量のホウ素原子含有量を有しているため、光学性

能に優れ、かつ耐熱時の寸法安定性に非常に優れた効果を示し、更に高いコントラストを有する偏光板となるため、液晶表示装置や車両用途、各種工業計器類、家庭用電化製品の表示等に有用で、視認性がよくなるといった効果等も併せ持つものである。

【手続補正書】

【提出日】平成10年2月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】保護フィルムとしては酢酸セルロース系フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリエーテルエーテルケトン系フィルム、ポリスルホン系フィルム等が挙げられるが、好適には二酢酸セルロースフィルム、三酢酸セルロースフィルム等の酢酸

セルロース系フィルム用いられ、更に、必要に応じて、上記樹脂フィルムにサリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤を配合させることも可能である。又、該保護フィルムの表面をアルカリでケン化処理したり、プラズマ処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、高周波処理、電子線処理等を行うと、更に効果的である。又、PVA系偏光フィルムと保護フィルムとの接着に際しては、PVA系、ウレタン系、アクリル系等の接着剤が用いられる。